

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

com. US 4,408,079

4

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 058 927
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 82101164.0

(51)

Int. Cl.: **C 07 C 45/75, C 07 C 47/21,**
C 07 C 47/22

(22)

Anmeldetag: 17.02.82

(30)

Priorität: 21.02.81 DE 3106557

(71)

Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 01.09.82
Patentblatt 82/35

(72)

Erfinder: Merger, Franz, Dr., Max-Slevogt-Strasse 25,
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: Foerster, Hans-Juergen, Dr., Leipziger
Strasse 10, D-6712 Bobenheim-Roxheim (DE)

(84)

Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI

(54)

Verfahren zur Herstellung von α -Alkylacroleinen.

(57)

Herstellung von α -Alkylacroleinen durch Umsetzung von Alkanalen mit Formaldehyd und sekundären Aminen in Gegenwart von Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren bzw. Polycarbonsäuren in bestimmten Molverhältnissen in einem pH-Bereich von 2,5 bis 7 und bei einer Temperatur von 0 bis 150°C.

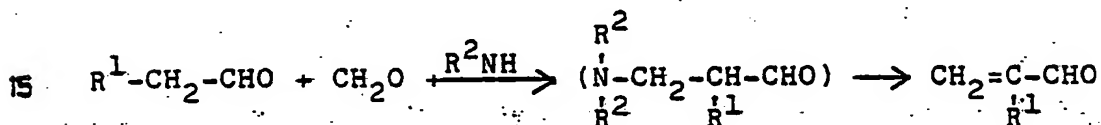
Die nach dem Verfahren herstellbaren α -Alkylacroleine sind wertvolle Ausgangsstoffe für Farbstoffe, Pharmazeutika und Schädlingsbekämpfungsmittel.

EP 0 058 927 A1

Verfahren zur Herstellung von α -Alkylacroleinen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von α -Alkylacroleinen durch Umsetzung von Alkanalen mit Form-
 5 aldehyd und sekundären Aminen in Gegenwart von Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren bzw. Polycarbonsäuren in bestimmten Mol-
 verhältnissen in einem pH-Bereich von 2,5 bis 7 und bei
 einer Temperatur von 0 bis 150°C.

10 Es ist bekannt, α -Alkylacroleine durch Mannich-Kondensation von n-Alkanalen und Formaldehyd mit Hilfe von sekundären
 Aminen herzustellen:



Im allgemeinen werden Temperaturen von über 40°C, Drücke
 von 1 - 10 bar und pH-Werte > 3 verwendet. Hierbei konden-
 20 sieren die Alkanale mit Formaldehyd in R^2NH zur Mannich-
 -Base, deren Spaltung das α -Alkylacrolein ergibt unter
 Freisetzung des Amins, das vorteilhaft häufig zusammen mit
 starken Säuren (HCl, HBr, H_2SO_4 , H_3PO_4 , Sulfonsäuren)
 Salze bildet, die die Reaktion katalysieren.

25 So können Methacrolein bzw. 2-Ethylacrolein aus Propion-
 aldehyd bzw. n-Butyraldehyd und Formaldehyd nach dem in
 DE-PS. 875 194 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.
 In den Beispielen werden Monocarbonsäuren wie Buttersäure
 30 und Stearinsäure gezeigt. Molverhältnisse von Propionalde-
 hyd/Formaldehyd = 1/1,02 (mol), Propionaldehyd/sek.Amin =
 1/0,038, Propionaldehyd/Säure = 1/0,013, sek.Amin/Säure =
 3/1, Verweilzeiten von 4 - 6 Stunden und Siedetemperaturen
 bis 100°C werden gezeigt. Man arbeitet im allgemeinen bei
 35 einem pH-Wert > 7.

WB/P

0058927

Bei einem ähnlichen Verfahren (DE-OS 28 55 504) zur Herstellung von Methacrolein werden Carbonsäuren, nämlich Ameisensäure, Essigsäure und insbesondere Propionsäure, und als sekundäre Amine Dipropylamin, Methylbutylamin, Ethylbutylamin und insbesondere Di-n-butylamin hervorgehoben. Im Beispiel werden nur 81,7 % Ausbeute bei einer Umsetzung bei 30 - 100°C, 2,5 bar während 120 Minuten erzielt. Molverhältnisse Propionaldehyd/Formaldehyd = 1/1-1,5, Propionaldehyd/sek. Amin = 1/0,02-0,05 (1/0,025) und Propionaldehyd/Säure = 1/0,01-0,02 (1/0,015) werden vorgeschrieben.

Beide Veröffentlichungen zeigen katalytische Mengen Amine in Verbindung mit Carbonsäuren. Durch Umsetzung bei $\text{pH} > 7$ (Überschuß an stark basischem Amin bezüglich RCOOH) erreicht man bei relativ hoher Temperatur noch befriedigende Reaktionsgeschwindigkeit, so daß Dimerisierungen des Alkylacroleins noch keine große Rolle spielen. Wie eigene Arbeiten aber zeigen (siehe Vergleichsbeispiele 6 und 7), sind die Ausbeuten kaum reproduzierbar, da man stets in beträchtlichem Umfang neben Methylacrolein auch andere Aldolkondensationsprodukte (2-Methylpentenal und Methylolverbindungen) erhält.

US-PS 2 518 416 beschreibt die Kondensation von Alkanal und Formaldehyd in geschmolzenem Salz $\text{R}^2\text{NH} \cdot \text{HX}$ (HX = eine Säure mit der Mindestacidität von Trichloressigsäure), bevorzugt in $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$, bei 120 - 300°C, vorzugsweise 140 bis 220°C. Beispiel 1 zeigt eine Ausbeute von 51 % Ethylacrolein aus n-Butyraldehyd und Formaldehyd bei 200-220°C.

US-PS 2 639 295 beschreibt die Kondensation von Propionaldehyd/Formaldehyd, im Überschuß-Verhältnis 2 - 6/1, in Gegenwart von bis zu 0,25 Äquivalenten $\text{R}^2\text{NH} \cdot \text{HX}$ (R^2NH = sek.-Amin; HX = insbesondere HCl, HBr, H_2SO_4 und H_3PO_4) bei 80 bis 130°C und pH 4 - 6, wobei praktisch der gesamte Aldehyd

als Azeotrop kontinuierlich abdestilliert wird. Das Ausbeute-Optimum (Beispiel 8) von 92,5 %, bezogen auf Formaldehyd, erzielt man mit einem Verhältnis von Propionaldehyd/Formaldehyd = 5/1 Mol und einer 10-prozentigen essigsauren Piperidin · HCl-Lösung.

Die Hauptursache für eine Desaktivierung des Katalysators R^2NH , einhergehend mit abnehmender Selektivität, liegt in der Methylierung zu R^2NCH_3 , d. h. zu katalytisch nicht wirksamen tertiären Aminen (Leuckardt-Wallach-Reaktion, siehe Houben-Weyl, Band 11/1 (1957), Seiten 648 - 654). US-PS 2 639 295 empfiehlt daher einen Überschuß an Propionaldehyd, der jedoch wegen des hohen Stoffkreislaufes unökonomisch ist und die höhere Selektivität bezüglich Formaldehyd mit unvermeidlichen Verlusten an Propionaldehyd, u.a. durch Kondensation zu Methylpentenal erkauft. Die vorgeschlagene Regenerierung des Katalysators durch Erhitzen auf 150 - 300°C ist bezüglich der gebildeten inaktiven tert. Amine R^2NCH_3 unwirksam. Der irreversible Verbrauch des Katalysators ist aber nachteilig mitbestimmend für die Ökonomie eines Verfahrens zur Herstellung von α -Alkylacroleinen durch Mannich-Kondensation. Außerst aufwendig und umweltbelastend ist die Aufarbeitung bzw. Entsorgung verbrauchter Katalysatoren (auf Grund ihres Mineralsäure-Anteils) im Gemisch mit Nebenprodukten der Synthese.

Ein ähnliches Verfahren beschreibt US-PS 2 848 499 in der kontinuierlichen Kondensation von Propionaldehyd/Formaldehyd/ $R^2NH \cdot HX$ im Verhältnis 1/1/2-5 bei 105-120°C unter Druck. Als Säuren werden genannt HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 und Essigsäure. Das einzige Beispiel ist mit HCl beschrieben und zeigt, daß gerade mit einem Verhältnis von Propionaldehyd/Formaldehyd/ $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ = 1/1,036/2,5 bei 111°C ein Umsatz von 98,1 % Propionaldehyd und eine Selektivität von 99,6 %, be-

5 Zogen auf Propionaldehyd bzw. 99 %, bezogen auf Formaldehyd, erzielt wird. Das Verfahren arbeitet mit einem hohen Überschuß an Aminsalt, der ebenfalls wegen des hohen Stoffkreislaufes unökonomisch ist; zudem treten auch hier, bei Verwendung des bevorzugten Katalysators Dimethylaminhydrochlorid, die weiter oben beschriebenen Probleme bezüglich Aufarbeitung bzw. Entsorgung auf.

10 Russ. Chem. Rev. 33 (1964) 314 beschreibt die Kondensation von Propionaldehyd/Formaldehyd/ $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl = 1,1/1/1$ bei pH 6 - 7 während 20 Minuten bei 45°C. Die Freisetzung des Methylacroleins bei 95°C ermöglicht eine Produktion ohne wesentliche Nebenproduktbildung. Dagegen erhält man katalytisch mit 0,1 Mol R^2NH /Mol Formaldehyd bei notwendig höherer Temperatur beträchtliche Mengen "Polymere" und geringe Ausbeuten. Eine starke Abhängigkeit vom pH wurde festgestellt, beim Optimum pH 6 - 7 können man im Gegensatz zu pH 3 - 4 (wo man bei 100 - 120°C umsetzen müsse) bei so tiefer Temperatur arbeiten, daß ohne Polymerisationsverluste hohe Selektivitäten erreicht werden. Es wird ausdrücklich festgestellt, daß "vorgängige Verfahren dagegen weit vom Optimum entfernt sind". Streuende, schwierig reproduzierbare bzw. unbefriedigende Ausbeuten ergeben sich auf jene Weise. Die Autoren unterstreichen daher die Bedeutung der Bedingungen.

25

In den vier letztgenannten Verfahren setzt man bevorzugt relativ billige, niedermolekulare Amine (mit hohem NH-Anteil) ein. Hiernach erhält man aber durch einfache Destillation α -Alkylacroleine wie Methylacrolein oder 2-Ethylacrolein mit beträchtlichen Amingehalten, so daß für die Weiterverarbeitung in der Regel aufwendige Raffination unerlässlich ist. Zusätzliche Aminverluste beim Aufkonzentrieren des Katalysatorgemisches nach Abtrennung des produzierten Methylacroleins durch Abdestillieren des Reaktionswassers

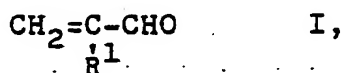
30

35

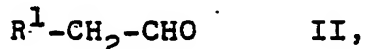
sowie des mit Formaldehyd eingebrachten Wassers, sind umso größer, je leichter flüchtig das eingesetzte Amin ist.

Alle genannten Verfahren sind bezüglich gleichzeitig optimaler Werte in den Ausbeuten, dem Katalysatoraufwand, dem technisch einfachen Betrieb unbefriedigend;
 5 DE-PS 875 194 und DE.OS 28 55 504 verlaufen - bei nicht vernachlässigbarem Aminverbrauch - nicht ausreichend selektiv;
 10 US-PS 2 518 416, 2 639 295, 2 848 499 sind verfahrenstechnisch sehr kompliziert (Einsatz hoher Überschüsse einzelner Komponenten, erschwerte Bedingungen) bzw. liefern ebenfalls schlechte Ergebnisse; das russische Verfahren ergibt zwar in technisch einfacher Form gute Ausbeuten, hat aber noch wesentliche Nachteile: Toxizitätsprobleme schließen die Verwendung des empfohlenen Katalysators $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$ aus; die
 15 Produktqualität ist durch den Amingehalt minderwertig; der Katalysatorverbrauch ist erheblich, die Entsorgung anorganisch-organischer Abfallprodukte schwierig, darüber hinaus ist $NR_2H \cdot HCl$ stark korrosiv.

20 Es wurde nun gefunden, daß α -Alkylacroleine der Formel



25 worin R^1 einen aliphatischen Rest bedeutet, durch Umsetzung von Alkanalen der Formel



30 worin R^1 die vorgenannte Bedeutung hat, mit Formaldehyd und sekundärem Amin in Gegenwart von Säure vorteilhaft hergestellt werden, wenn die Umsetzung mit einem Molverhältnis von Ausgangsstoff II zu Formaldehyd von 0,9 - 1,5/1, bei
 35 einem pH-Wert von 2,5 - 7 und bei einer Temperatur von

0058927

BASF Aktiengesellschaft

- 6 -

O.Z. 0050/034964

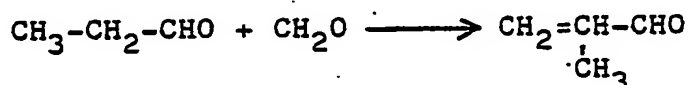
0 bis 150°C in Gegenwart von

5 a) aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 - 10 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 0,05 bis 1,5 Äquivalenten Carbonsäure je Mol Ausgangsstoff II oder

10 b) Dicarbonsäuren oder Polycarbonsäuren mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 0,01 bis 1,5 Äquivalenten Di- bzw. Polycarbonsäure je Mol Ausgangsstoff II als Säuren

und mit sekundären Aminen in einem Verhältnis von 1 bis 2 Äquivalenten Carbonsäure je Äquivalent Amin als Aminen durchgeführt wird.

15 Die Umsetzung kann für den Fall der Verwendung von Propionaldehyd durch die folgende Formel wiedergegeben werden:



20

Die Erfindung geht von der Beobachtung aus, daß nicht nur die Ausbeute, sondern darüber hinaus noch weitere zum Teil sogar wichtigere Ergebnisse der Umsetzung für ein wertvolles Verfahren in Betracht gezogen werden müssen. Im Hinblick auf

25 den Stand der Technik liefert das Verfahren nach der Erfindung eine Kombination vergleichsweise optimaler Ergebnisse, z.B. hohe Selektivität bezüglich beider Komponenten (Alkanal, Formaldehyd) bei fast quantitativem Umsatz, hohe Raum-Zeit-Ausbeute, hohe Katalysatorleistung Q=Mole α -Alkylacrolein/ sek. Amin-Äquivalent, gute Produktqualität (direkte Weiterverarbeitbarkeit), geringer technischer Aufwand, Ausschluß gravierender Toxizitätsprobleme, ökonomisch rationelle, ökologisch unbedenkliche Entsorgung. Alle diese Ergebnisse sind im Hinblick auf die bekannten Verfahren über-

35 raschend.

Das Verfahren hebt sich von den bekannten Methoden besonders überraschend durch höhere Katalysatorleistung Q ab. Während sekundäre Amine in Kombination mit Mineralsäuren wie z.B. Schwefelsäure bei Umsetzungen von n-Alkanalen mit Formaldehyd Q \approx 20 Mole/sek. Amin-Äquivalent ergeben, liefert ihre Kombination mit Di- bzw. Polycarbonsäuren Q = 60 bis 70 mole/sek. Amin-Äquivalent. Es ermöglicht eine technisch und wirtschaftlich vorteilhafte Produktion von α -Alkylacroleinen hoher Reinheit und ist daher u.a. vorzüglich brauchbar zur Produktion von Methacrolein, das bereits als Rohdestillat (mit einem Gehalt von 2 - 3 % Wasser) zur Herstellung von Methacrylsäure durch Oxidation mit O₂ sehr gut geeignet ist.

Die Alkanale können mit Formaldehyd in stöchiometrischen Mengen, im Unterschuß oder auch im Überschuß, in einer Menge von 0,9 bis 1,5, vorzugsweise 0,95 bis 1,2, insbesondere 1,0 bis 1,10 Mol Ausgangsstoff II je Mol Formaldehyd umgesetzt werden. Bevorzugte Ausgangsstoffe II und dementsprechend bevorzugte Endstoffe I sind solche, in deren Formeln R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet. Die vorgenannten Reste können noch durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, z.B. Alkoxygruppen oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert sein.

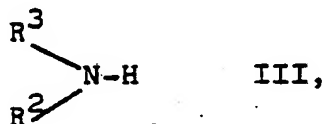
So kommen als Ausgangsstoffe II beispielsweise in Frage: Propanal, n-Butanal, 3-Methylbutanal, n-Pentanal, 3-Methylhexanal, 3-Ethylpentanal, 4-Methylhexanal, n-Heptanal, n-Nonanal, n-Decanal.

Das Formaldehyd wird zweckmäßig in wäßriger, vorteilhaft in 20 - 60-gewichtsprozentiger Lösung verwendet. Als Säuren verwendet man aliphatische Mono-, Di- und Polycarbonsäuren mit 2 - 10 Kohlenstoffatomen. Die Dicarbonsäuren und Polycarbonsäuren (darunter vorzugsweise Tricarbonsäuren) können

auch aromatische und araliphatische Carbonsäuren sein. Dicarbonsäuren und Polycarbonsäuren sind vorteilhafter als Monocarbonsäuren. Geeignet sind z.B.: Essigsäure, Propionsäure, Methoxyessigsäure, Buttersäuren, Pentan-, Hexan-, Heptan-, Octan-, Nonan-, Decansäuren, Pivalinsäure, 2-Ethylbuttersäure, 2-Methylpentansäure, 2-Ethylhexansäure, Isnonansäure; Pimelinsäure, Korksäure, Acelainsäure, Sebacinsäure, Nonandicarbonsäure, Decandicarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Pentan-1,3,5-tricarbonsäure, 3-Hydroxyglutarsäure, Zuckersäure, α, α' -Dihydroxyadipinsäure, bevorzugt Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Butan-1,2,4-tricarbonsäure, 3-Äthylpentan-1,3,5-tricarbonsäure, Zitronensäure, Trimellitsäure, Butantetracarbonsäure, Pyromellitsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Fumarsäure und besonders bevorzugt Oxalsäure.

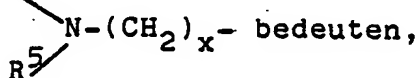
Als Amine kommen zweckmäßig solche der Formel

20



worin R^3 und R^2 gleich oder verschieden sein können und einen, vorteilhaft mit einem oder mehreren Heteroatomen, bevorzugt mit Hydroxyl und/oder sekundärem bzw. tertiärem Amin substituierten Alkylrest mit 1 bis 12, vorteilhaft 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, R^2 und R^3 mit dem benachbarten Kohlenstoffatom auch Glieder eines vorteilhaft 5- oder 6-gliedrigen Ringes, der noch ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom enthalten kann, in Frage. R^2 kann auch den Rest R^4

35



- worin R^4 und R^5 gleich oder verschieden sein können und jeweils einen, gegebenenfalls durch mehrere, vorteilhaft zwei, bevorzugt eine Hydroxygruppe substituierten Alkylrest mit 2 bis 18, zweckmäßig 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoff-
5 atomen bezeichnen, R^4 auch für ein H-Atom stehen kann und x eine Zahl von 2 bis 6 bedeutet, in Frage. Vorteilhaft steht bei Monohydroxyalkylresten die Hydroxygruppe in ω -Stellung. Bevorzugt werden sekundäre Amine mit einem Siedepunkt oberhalb von 130°C . Besonders bevorzugt werden sekundäre Amine
10 mit sehr geringer Flüchtigkeit wie z.B. solche Hydroxyalkylamine, die man z.B. aus Ammoniak oder primären Aminen mit Alkylenoxiden leicht gewinnen kann oder Amine mit zwei oder mehreren Aminogruppen von denen mindestens eine sekundär, die anderen sekundär und/oder tertiär sind.
- 15 So kommen als Amine III in Betracht: N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Isopropyl-, N-Butyl-, N-Isobutyl-, N-sek.-Butyl-, N-tert.-Butyl-, N-Pentyl-, N-Hexyl-, N-Heptyl-, N-Octyl-, N-Nonyl-, N-Decyl-(hydroxyethylamin); entsprechende durch einen vorgenannten Substituenten gleich oder
20 unterschiedlich zweimal substituierte Amine; Piperidin, Morpholin, Pyrrolidin, Piperazin, N-Methylpiperazin; N-Ethyl-, N-Propyl-, N-Isopropyl-, N-Butyl-, N-Isobutyl-, N-sek.-Butyl-, N-tert.-Butyl-, N-Pentyl-, N-Hexyl-,
25 N-Heptyl-, N-Octyl-, N-Nonyl-, N-Decyl-N-Hydroxyethylamin; entsprechende durch einen vorgenannten hydroxylfreien Substituenten und durch die Hydroxypropyl- und Hydroxybutyl-Gruppe substituiertes Amin; gleich oder unterschiedlich durch vorgenannte Hydroxyalkylsubstituenten
30 zweimal substituierte Amine N,N,N'-Triethanolethylendiamin, N,N'-Diethanolethylendiamin und homologe Di- bzw. Tripropanol-Verbindungen bzw. entsprechende Propylen- und Butylendiamin-Verbindungen. Bevorzugt sind Methylhydroxyethylamin, Ethylhydroxyethylamin, Propylhydroxyethylamin,
35 Isopropylhydroxyethylamin, Butylhydroxyethylamin, Isobutyl-

hydroxyethylamin, Methylhydroxypropylamin, Ethylhydroxypropylamin, Propylhydroxypropylamin, Isopropylhydroxypropylamin, Butylhydroxypropylamin, Isobutylhydroxypropylamin, Dihydroxyethylamin, Dihydroxypropylamin, N,N'-Diethanol-
5 ethylendiamin, Piperazin, N-Methylpiperazin, Dibutylamin.

Man verwendet im Falle von Monocarbonsäuren vorteilhaft zwischen 0,05 bis 1,5, zweckmäßig 0,06 bis 1,4, bevorzugt 0,3 bis 1,25, insbesondere 0,6 bis 1,1 Äquivalente Mono-
10 carbonsäure und vorteilhaft 0,05 bis 1,5, bevorzugt 0,3 bis 1,25, insbesondere 0,6 bis 1,1 Äquivalente Amine je Ausgangsstoff II. Man verwendet im Falle von Di- oder Polycarbonsäuren vorteilhaft zwischen 0,01 bis 1,5, bevorzugt 0,05 bis 1,5, insbesondere 0,3 bis 1,25 Äquivalente Di- bzw.
15 Polycarbonsäure und vorteilhaft 0,01 bis 1,5, bevorzugt 0,05 bis 1,5, insbesondere 0,3 bis 1,25 Äquivalente Amine je Ausgangsstoff II. Man setzt mit einem Verhältnis von 1 bis 2, vorzugsweise 1,05 bis 1,8, insbesondere 1,1 bis 1,5 Äquivalenten Carbonsäure je Äquivalent Amin um.

20 Die Umsetzung wird bei einem pH von 2,5 bis 7, vorzugsweise 3 bis 6,5, insbesondere 3 bis 6, einer Temperatur von 0°C bis 150°C, vorteilhaft 20 bis 130°C, bevorzugt 30 bis 120°C, insbesondere 40 bis 110°C und drucklos oder unter
25 Druck oder Unterdruck, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Der Wassergehalt des Reaktionsgemisches beträgt zweckmäßig 20 bis 80 Gewichtsprozent, bevorzugt 20 bis 40 Gewichtsprozent im Ausgangsgemisch.

30 Die Reaktion kann wie folgt durchgeführt werden: Ein Gemisch von Ausgangsstoff II, Amin III, Formaldehyd, Wasser, Säure wird während 1 - 300 Minuten, in der Regel 5 - 120 Minuten, vorzugsweise 10 - 90 Minuten bei der Reaktionstemperatur gehalten. Dann wird aus dem Reaktionsgemisch der
35 Endstoff in üblicher Weise, z.B. durch Phasentrennung

und/oder Destillation abgetrennt. Man kann das Verfahren in verschiedenen Reaktoren (Rührkessel, Rohrreaktoren) diskontinuierlich oder kontinuierlich durchführen. So kann man diskontinuierlich zur Herstellung von α -Alkylacrolein in das
5 aus sek. Amin und einer Carbonsäure vorbereitete, 30 - 60 Gewichtsprozent Wasser enthaltende Katalysatorgemisch zunächst Formaldehyd einbringen und danach Ausgangsstoff II zuführen oder Formaldehyd und Alkanal gleichzeitig, gemeinsam oder parallel, zulaufen und unter den definierten
10 Bedingungen abreagieren lassen. Aus dem Gemisch ist der Endstoff I durch Phasentrennung und/oder durch diskontinuierliche oder kontinuierliche Destillation isolierbar.

Kontinuierlich führt man die Kondensation zweckmäßig
15 in Kaskaden von 2 - 3 Rührkesseln durch, indem man dem umlaufenden Katalysatorgemisch Formaldehyd und Alkanal gleichzeitig zuführt und aus dem Produktgemisch das α -Alkylacrolein und das mit Formaldehyd eingebrachte sowie durch die Reaktion gebildete H_2O zusammen
20 oder nacheinander kontinuierlich abdestilliert. Aus dem Katalysatorgemisch zieht man einen dem Verbrauch an Amin III entsprechenden Anteil ab und führt diesen der Aufbereitung bzw. Entsorgung, die durch rückstandloses Verbrennen erfolgen kann, zu.

25 Die nach dem Verfahren herstellbaren α -Alkylacroleine sind wertvolle Ausgangsstoffe für Farbstoffe, Pharmazeutika und Schädlingsbekämpfungsmittel. Durch Oxidation von Methacrolein gelangt man zu den entsprechenden Methacrylsäuren und Methacrylsäureestern, die bei der Herstellung
30 von Kunststoffen, Acrylgläsern, Formmassen, Profilen, Lacken, Schmierölen, Klebern, Textilhilfsmitteln wertvoll sind. Bezüglich der Verwendung wird auf vorgenannte Literatur und Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie
35 (4. Ausgabe), Band 16, Seiten 609 bis 614, verwiesen.

Die in den folgenden Beispielen aufgeführten Teile bedeuten Gewichtsteile.

Beispiel 1

5 Mit 1 125 Teilen einer 40-gewichtsprozentigen Oxalsäure (5 Mol) und 1 050 Teilen (10 Mol) Diethanolamin wird das Aminsatz hergestellt. Anschließend fügt man bei 20°C 750
10 Teile einer 40-gewichtsprozentigen Formaldehyd-Lösung sowie 580 Teile Propionaldehyd hinzu (10 Mol) und hält das Reaktionsgemisch eine Stunde bei einer Temperatur von 40 bis 50°C. Der rohe Endstoff enthält 2,6 Gewichtsprozent Wasser und 0,8 Gewichtsprozent organische Verunreinigungen. Durch
15 azeotropische Destillation erhält man 660 Teile (94,3 % der Theorie) Methacrolein vom Kp 68°C (1013 mbar).

Beispiel 2

20 Mit 2 281 Teilen einer 16-gewichtsprozentigen wäßrigen Adipinsäure (2,5 Mol) und 215 Teilen Piperazin (2,5 Mol) wird das Aminsatz hergestellt. Anschließend fügt man bei 20°C 375 Teile einer 40-gewichtsprozentigen Formaldehydlösung sowie 290 Teile Propionaldehyd hinzu (5 Mol) und hält das Reaktionsgemisch eine Stunde bei einer Temperatur von
25 40 - 50°C. Der rohe Endstoff enthält 2,5 Gewichtsprozent Wasser und 0,8 Gewichtsprozent organische Verunreinigungen. Durch Destillation erhält man 320 Teile (91,4 % der Theorie) Methacrolein vom Kp 68°C (1013 mbar).

Beispiel 3

30 Mit 1 181 Teilen einer 40-gewichtsprozentigen Oxalsäure (5,25 Mol) und 1 050 Teilen (10 Mol) Diethanolamin wird das Aminsatz hergestellt. Anschließend fügt man bei 20°C
35 750 Teile einer 40-gewichtsprozentigen Formaldehydlösung

- sowie 720 Teile n-Butyraldehyd hinzu (10 Mol) und hält das Reaktionsgemisch eine Stunde bei einer Temperatur von 40 bis 50°C. Der rohe Endstoff enthält 2,2 Gewichtsprozent Wasser und 1,2 Gewichtsprozent organische Verunreinigungen. Durch
5 Destillation erhält man 801 Teile (95,4 % der Theorie) Äthylacrolein.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

- 10 Mit 245 Teilen 40-gewichtsprozentiger Schwefelsäure und 210 Teilen Diethanolamin (2 Mol) wird das Aminsatz hergestellt. Anschließend fügt man bei 20°C 300 Teile 40-gewichtsprozentigen Formaldehyd sowie 232 Teile Propionaldehyd (4 Mol) hinzu und hält das Reaktionsgemisch 2 Stunden
15 bei 40 - 50°C. Anschließend wird zunächst das Methacrolein und im Anschluß daran das mit dem Formaldehyd eingebrachte sowie das während der Reaktion entstandene Wasser abdestilliert. Der so wiederhergestellten Katalysatorlösung werden wiederum 300 Teile 40-gewichtsprozentiger Formaldehyd sowie
20 232 Teile Propionaldehyd zugefügt und 2 Stunden bei 40 bis 50°C belassen. Nach Destillation von Methacrolein und Wasser wird dieselbe Katalysatorlösung erneut eingesetzt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die bei der Destillation übergehende organische Phase einen Gehalt von
25 <90 % an Methacrolein aufweist. Insgesamt werden so (umgerechnet auf 100-prozentiges Methacrolein) 3 000 Teile Methacrolein erhalten, das entspricht einer Methacrolein-Menge von 21,4 Molen/sek. Amin-Äquivalent.

30 Beispiel 5

- Mit 225 Teilen 40-gewichtsprozentiger Oxalsäure und 210 Teilen Diethanolamin (2 Mol) wird das Aminsatz hergestellt. Anschließend fügt man bei 20°C 300 Teile 40-gewichtsprozentigen Formaldehyd sowie 232 Teile Propionaldehyd
35

- hinzu (4 Mol) und hält das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei 40 - 50°C. Anschließend wird zunächst das Methacrolein und im Anschluß daran das mit dem Formaldehyd eingebrachte sowie das während der Reaktion entstandene Wasser abdestilliert.
- 5 Der so wiederhergestellten Katalysatorlösung werden wiederum 300 Teile 40-gewichtsprozentiger Formaldehyd sowie 232 Teile Propionaldehyd zugefügt und 2 Stunden bei 40 - 50°C belassen. Nach Destillation von Methacrolein und Wasser wird dieselbe Katalysatorlösung erneut eingesetzt. Dieser Vorgang wird so
- 10 lange wiederholt, bis die bei der Destillation übergehende organische Phase einen Gehalt von <90 % an Methacrolein aufweist. Insgesamt werden so (umgerechnet auf 100-prozentiges Methacrolein) 8 880 Teile Methacrolein erhalten, das entspricht einer Methacrolein-Menge von 63,4 Molen/sek. Amin-
- 15 Äquivalent.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

- In einem Autoklaven werden 622 Teile Propionaldehyd
- 20 (10,7 Mol), 12 Teile Propionsäure (0,16 Mol), 1 180 Teile 30-gewichtsprozentiger Formaldehyd (11,8 Mol) sowie 35 Teile Di-n-butylamin (0,25 Mol) unter Stickstoffatmosphäre gemischt, wobei die Temperatur auf 28°C ansteigt. Dann wird bei 100°C eine Stunde gerührt, wobei sich ein Druck von
- 25 2,4 bar einstellt. Nach Abkühlung wird das Reaktionsgemisch in zwei Phasen aufgetrennt und jede Phase für sich destillativ aufgearbeitet. Der rohe Endstoff enthält 2,5 Gewichtsprozent Wasser und 7,3 Gewichtsprozent organische Verunreinigungen. Durch Destillation erhält man
- 30 588 Teile (78,5 % der Theorie) Methacrolein vom Kp 68°C (1013 mbar).

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

5 Zu 350 Teilen 30-gewichtsprozentigem Formaldehyd und
195 Teilen Propionaldehyd werden 40 Teile Natriumchlorid
und 4 Teile n-Buttersäure gegeben und innerhalb von 2 Stun-
den 6,5 Teile Piperidin hinzugegeben. Anschließend wird
weitere 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Es lassen sich nach
dieser Zeit 112 Teile organisches Material bis zu einem
Siedepunkt von 100°C abdestillieren. Der rohe Endstoff ent-
10 hält 2,6 Gewichtsprozent Wasser und 19 Gewichtsprozent or-
ganische Verunreinigungen. Durch Destillation erhält man
88 Teile (37,4 % der Theorie) Methacrolein vom Kp 68°C
(1013 mbar).

15 Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

Mit 245 Teilen 40-gewichtsprozentiger Schwefelsäure und
210 Teilen Diethanolamin (2 Mol) wird das Aminsatz herge-
stellt. Anschließend fügt man bei 20°C 300 Teile 40-ge-
20 wichtsprozentigen Formaldehyd sowie 288 Teile n-Butyraldehyd

25

30

35

(4 Mol) hinzu und hält das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei 40 - 50°C. Anschließend wird zunächst das 2-Ethylacrolein und im Anschluß daran das mit dem Formaldehyd eingebrachte sowie das während der Reaktion entstandene Wasser abdestilliert. Der so wiederhergestellten Katalysatorlösung werden wiederum 300 Teile 40-gewichtsprozentiger Formaldehyd sowie 288 Teile n-Butyraldehyd zugefügt und 2 Stunden bei 40 bis 50°C belassen. Nach Destillation von 2-Ethylacrolein und Wasser wird dieselbe Katalysatorlösung erneut eingesetzt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die bei der Destillation übergehende organische Phase einen Gehalt von <90 % an 2-Ethylacrolein aufweist. Insgesamt werden so (umgerechnet auf 100-prozentiges 2-Ethylacrolein) 3 225 Teile 2-Ethylacrolein erhalten, das entspricht einer 2-Ethylacrolein-Menge von 19,2 Molen/sek. Amin-Äquivalent.

Beispiel 9

Mit 1 500 Teilen einer 40-gewichtsprozentigen Essigsäure (10 Mol) und 1 050 Teilen Diethanolamin (10 Mol) wird das Aminsatz hergestellt. Anschließend fügt man bei 20°C 750 Teile einer 40-gewichtsprozentigen Formaldehydlösung (10 Mol) sowie 580 Teile Propionaldehyd (10 Mol) hinzu und hält das Reaktionsgemisch eine Stunde bei einer Temperatur von 40 - 50°C. Der rohe Endstoff enthält 2,6 Gewichtsprozent Wasser und 1,8 Gewichtsprozent organische Verunreinigungen. Durch Destillation erhält man 643 Teile (91,8 % der Theorie) Methacrolein vom Kp 68°C.

Beispiel 10

Mit 3 600 Teilen einer 40-gewichtsprozentigen 2-Ethylhexansäure (10 Mol) und 430 Teilen Piperazin (5 Mol) wird das Aminsatz hergestellt. Anschließend fügt man bei 20°C 750 Teile einer 40-gewichtsprozentigen Formaldehydlösung (10 Mol)

- sowie 580 Teile Propionaldehyd (10 Mol) hinzu und hält das Reaktionsgemisch eine Stunde bei einer Temperatur von 40 bis 50°C. Der rohe Endstoff enthält 2,8 % Wasser und 1,65 % organische Verunreinigungen. Durch Destillation erhält man
- 5 672 Teile (96 % der Theorie) Methacrolein vom Kp 68°C (1013 mbar).

Beispiel 11

- 10 Mit 2 420 Teilen einer 40-gewichtsprozentigen Isobuttersäure (1 Mol) und 430 Teilen Piperazin (5 Mol) wird das Aminsatz hergestellt. Anschließend fügt man bei 20°C
- 15 750 Teile einer 40-gewichtsprozentigen Formaldehydlösung (10 Mol) sowie 580 Teile Propionaldehyd (10 Mol) hinzu und hält das Reaktionsgemisch eine Stunde bei einer Temperatur von 40 - 50°C. Der rohe Endstoff enthält 2,6 % Wasser und 1,45 % organische Verunreinigungen. Durch Destillation erhält man 666 Teile (93,7 % der Theorie) Methacrolein vom Kp 68°C (1013 mbar).

20

Beispiel 12

- 25 Mit 1 850 Teilen einer 40-gewichtsprozentigen Propionsäure (10 Mol) und 1 290 Teilen Dibutylamin (10 Mol) wird das Aminsatz hergestellt. Anschließend fügt man bei 20°C 750 Teile einer 40-gewichtsprozentigen Formaldehydlösung (10 Mol) sowie 720 Teile n-Butyraldehyd (10 Mol) hinzu und hält das Reaktionsgemisch eine Stunde bei einer Temperatur von 40 - 50°C. Der rohe Endstoff enthält 2,2 Gewichtspro-
- 30 zent Wasser und 1,2 % organische Verunreinigungen. Durch Destillation erhält man 795 Teile (94,6 % der Theorie) α -Ethylacrolein vom Kp 92°C.

35

Beispiel 13

Mit 2 900 Teilen 40-gewichtsprozentiger 2-Methylpentansäure (10 Mol) und 750 Teilen Methylhydroxyethylamin (10 Mol) wird
5 das Aminsatz hergestellt. Anschließend fügt man bei 20°C
750 Teile 40-gewichtsprozentige Formaldehydlösung (10 Mol)
sowie 860 Teile 3-Methylbutanal (10 Mol) hinzu und hält das
Reaktionsgemisch 2 Stunden bei einer Temperatur von 40 bis
50°C. Der rohe Endstoff enthält 3,4 Gewichtsprozent Wasser
10 und 2,8 Gewichtsprozent organische Verunreinigungen. Durch
Destillation erhält man 902 g Isopropylacrolein (92 % der
Theorie) vom Kp 108°C.

Beispiel 14

15 Mit 1 500 Teilen einer 40-gewichtsprozentigen Essigsäure
(10 Mol) und 430 Teilen Piperazin (5 Mol) wird das Amin-
satz hergestellt. Anschließend fügt man bei 20°C 750 Teile
einer 40-gewichtsprozentigen Formaldehydlösung (10 Mol)
20 sowie 1 000 Teile n-Hexanal (10 Mol) hinzu und hält das Re-
aktionsgemisch 3 Stunden bei 40 - 50°C. Der rohe Endstoff
enthält 0,6 Gewichtsprozent Wasser und 2,2 Gewichtsprozent
organische Verunreinigungen. Durch Destillation erhält man
1 047 Teile (93,5 % der Theorie) n-Butylacrolein vom
25 Kp 125°C (1013 mbar).

Beispiel 15

Mit 973,3 Teilen 15-gewichtsprozentiger Adipinsäure und
30 86 Teilen Piperazin (1 Mol = 2 Äquivalente) wird das Amin-
satz hergestellt. Anschließend fügt man bei 20°C 300 Teile
40-gewichtsprozentigen Formaldehyd sowie 288 Teile n-Butyr-
aldehyd hinzu (4 Mol) und hält das Reaktionsgemisch 2 Stun-
den bei 40 - 50°C. Anschließend wird zunächst das 2-Ethyl-
35 acrolein und im Anschluß daran das mit dem Formaldehyd ein-

gebrachte sowie das während der Reaktion entstandene Wasser abdestilliert. Der so wiederhergestellten Katalysatorlösung werden wiederum 300 Teile 40-gewichtsprozentiger Formaldehyd sowie 288 Teile n-Butyraldehyd zugefügt und 2 Stunden bei 40 - 50°C belassen. Nach Destillation von 2-Ethylacrolein und Wasser wird dieselbe Katalysatorlösung erneut eingesetzt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die bei der Destillation übergehende organische Phase einen Gehalt von <90 % an 2-Ethylacrolein aufweist. Insgesamt werden so (umgerechnet auf 100-prozentiges 2-Ethylacrolein) 11 190 Teile 2-Ethylacrolein erhalten, das entspricht einer 2-Ethylacrolein-Menge von 66,2 Molen/sek. Amin-Äquivalent.

Beispiel 16

Mit 1 600 Teilen einer 40-gewichtsprozentigen Glutarsäure (5 Mol) und 1 290 Teilen Dibutylamin (10 Mol) wird das Aminsalz hergestellt. Anschließend fügt man bei 20°C 750 Teile einer 40-gewichtsprozentigen Formaldehydlösung sowie 1 000 Teile n-Hexanal (10 Mol) hinzu und hält das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei einer Temperatur von 40 - 50°C. Der rohe Endstoff enthält 0,6 Gewichtsprozent Wasser und 3,1 Gewichtsprozent organische Verunreinigungen. Durch Destillation erhält man 1 038 Teile (92,7 % der Theorie) n-Butylacrolein vom Kp 125°C (1013 mbar).

Beispiel 17

In eine aus 2 Rührgefäßen bestehende Kaskade werden pro Stunde 986,7 Teile einer 60-gewichtsprozentigen wäßrigen Oxalsäure/Diethanolamin-Salz-Lösung (2 Mole Oxalsäure und 4 Mole Diethanolamin pro Stunde), 300 Teile einer 40-gewichtsprozentigen Formaldehydlösung sowie 232 Teile Propionaldehyd (4 Mol) gepumpt. Die Gefäße sind auf 50°C temperiert, die Verweilzeit beträgt 1,27 Stunden. Dem zweiten

Gefäß werden pro Stunde 1 518,7 Teile entnommen und kontinuierlich destilliert, wobei pro Stunde 273,5 Teile organisches Material und 254 Teile Wasser entnommen werden. Die auf ihren ursprünglichen Stickstoffgehalt aufkonzentrierte Katalysatorlösung wird zurückgeführt. Der rohe Endstoff enthält 2,4 Gewichtsprozent Wasser und 1,2 Gewichtsprozent organische Verunreinigungen. Durch Destillation erhält man pro Stunde 263,7 Teile (94,2 % der Theorie) Methacrolein vom Kp 68°C (1013 mbar).

10

15

20

25

30

35

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von α -Alkylacroleinen der Formel



worin R^1 einen aliphatischen Rest bedeutet, durch Umsetzung von Alkanalen der Formel



worin R^1 die vorgenannte Bedeutung besitzt, mit Formaldehyd und sekundärem Amin in Gegenwart von Säure, dadurch

15 gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit einem Molverhältnis von Ausgangsstoff II zu Formaldehyd von 0,9 - 1,5/1, bei einem pH-Wert von 2,5 - 7 und bei einer Temperatur von 0 - 150°C in Gegenwart von

20 a) aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 - 10 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 0,05 bis 1,5 Äquivalenten Carbonsäure je Mol Ausgangsstoff II oder

25 b) Dicarbonsäuren oder Polycarbonsäuren mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen in einer Menge von 0,01 bis 1,5 Äquivalenten Di- bzw. Polycarbonsäure je Mol Ausgangsstoff II als Säuren

und mit sekundären Aminen in einem Verhältnis von 1 - 2 Äquivalenten Carbonsäure je Äquivalent Amin als Aminen durchgeführt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0058927

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 1164

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|---|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3) |
| A | FR-A-2 444 659 (RUHRCHEMIE) & DE - A - 2 855 504 (cat. D) | 1 | C 07 C 45/75 C 07 C 47/21 C 07 C 47/22 |
| P, A | GB-A-2 078 748 (RUHRCHEMIE) * Ansprüche * | 1 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) |
| | | | C 07 C 45/00 C 07 C 47/00 |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 26-05-1982 | Prüfer BONNEVALLE E. I. H. |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | |